

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-297163

(43)公開日 平成7年(1995)11月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 21/301

識別記号

3 4 1 T

序内整理番号

F 1

技術表示箇所

L

G 03 F 1/08

L

H 01 L 21/027

Z

H 01 L 21/30 5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-38651

(71)出願人 000158150

岩手東芝エレクトロニクス株式会社

(22)出願日

平成6年(1994)4月26日

岩手県北上市北工業団地6番6号

(71)出願人 000105040

クロリンエンジニアズ株式会社

東京都江東区深川2丁目6番11号 富岡橋ビル

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

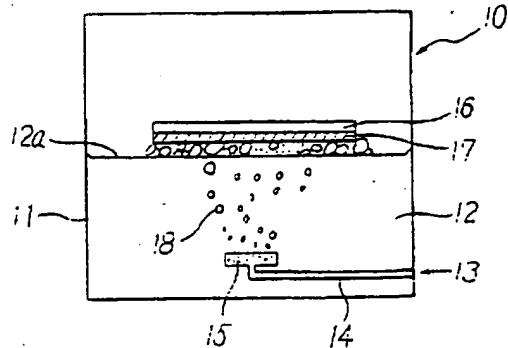
最終頁に続く

(54)【発明の名称】被膜除去方法および被膜除去剤

(57)【要約】

【目的】ウエーハに付着する有機被膜や金属汚染被膜等の被膜を簡便に効率的に除去できる被膜除去方法およびそのための被膜除去剤を提供する。

【構成】被膜除去方法は、希フッ化水素水溶液と希塩酸との混合液等の酸の水溶液(12)の中にオゾン(13)を注入する工程と、この注入する工程により生じる気泡(18)にウエーハ等の基台(16)に付着された有機被膜または金属汚染被膜等の被膜(17)を接触させこの被膜(17)を基台(16)から除去する工程を備えることを特徴とする。



REST AVAILABLE COPY

(3)

特開平7-297163

3

液と希塩酸とを混合して得られる混合液1-2が呑められている。この混合液1-2中の希フッ化水素水溶液と希塩酸の重量%は約0.5%である。また、混合液1-2の温度は常温範囲の温度であり、例えば25°Cである。容器1-1の底部の近傍にはオゾン1-3を混合液1-2中へ注入するためのガラス製バブラー1-4が取り付けられている。ガラス製バブラー1-4の一端から40000ppm～90000ppmの範囲にある濃度のオゾンが注入される。ガラス製バブラー1-4の他端にはオゾン1-3を混合液1-2中へ放散するための円盤状の放散部1-5が固定されている。放散部1-5の上部には小さな穴が多数開けられている。混合液1-2の上面1-2aの上方近傍には、図示しない支持手段により基台としてのSiのウエーハ1-6が混合液1-2の上面1-2aと水平になるように支持されている。ウエーハ1-6の下面には除去しようとする有機被膜の例としてフォトレジスト1-7が付着されている。混合液1-2の上面1-2aの上方の空間は図示しない排気系により排気されるようになっており、この空間の圧力の値は常圧、例えば約1気圧である。

【0015】被膜除去装置1-10において、ガラス製バブラー1-4の一端からオゾンを注入すると気泡1-8が発生する。図2に、有機被膜-酸の水溶液-オゾンとの間に界面反応の様子を示す。気泡1-8は、図2に示すように、内側にあるオゾンの気泡1-9とこの外側にある希フッ化水素水溶液または希塩酸からなる気泡1-10から構成されている。気泡1-8は混合液2中を上昇した後、混合液2外へ出て、ウエーハ1-6の下面のフォトレジスト1-7にぶつかって接触する。この結果、フォトレジスト1-7と、希フッ化水素水溶液または希塩酸と、オゾンとの間に、有機被膜-酸の水溶液-オゾンによる界面反応が進行する。まずオゾンが有機被膜と接触してオゾンと有機被膜との中間体が形成され、この中間体は酸の水溶液によりウエーハから離脱される。中間体がウエーハの表面から離脱されると、再びオゾンが中間体を形成する。このような過程を繰り返して有機被膜がウエーハから除去される。

【0016】次に、図3および図4を参照して、被膜除去装置1-10を用いて有機被膜を除去することを試みた結果について説明する。図3はオゾン(O<sub>3</sub>)の濃度(ppm)に対する有機被膜除去速度(オングストローム/min)の関係を示す。図3からわかるように、有機被膜除去速度はオゾン濃度に対して比例的に早くなる。オゾン濃度が40000ppmのときの有機被膜除去速度は2200(オングストローム/min)であり、オゾン濃度が60000ppmのときの有機被膜除去速度は3000(オングストローム/min)であり、オゾン濃度が80000ppmのときの有機被膜除去速度は3800(オングストローム/min)である。

【0017】図4はオゾン濃度が60000ppmのときの、オゾン添加時間(min)と有機被膜除去量(オ

ングストローム)の関係を示す。図4からわかるように、有機被膜除去量(オングストローム)はオゾン添加時間(min)に対して比例的に増加する。図4により、例えば有機被膜の厚さが15000オングストロームのときの被膜除去に要する処理時間は約5～6分であり、30000オングストロームでは10～11分である。

【0018】また、フォトレジスト1-7等の有機被膜の代わりに、ウエーハ1-6の下面にNa、Fe、Al、Cu、あるいはZn等からなる金属汚染被膜を付着している場合についても、被膜除去装置1-10を用いて被膜を除去することを試みた。Na、Fe、Al、Cu、あるいはZn等は10<sup>14</sup>～10<sup>15</sup>(atoms/cm<sup>2</sup>)程度強制汚染したウエーハを用いた。この結果、これらの金属汚染被膜が90%以上除去することができた。

【0019】本実施例の構成によれば、約0.5重量%(w%)という比較的稀薄な薬品である混合液1-2に40000～90000ppmのオゾンを注入するだけで、フォトレジスト1-7等の有機被膜を容易に除去することができる。また、稀薄な薬品である混合液1-2を用いるので、洗浄等の後処理が大幅に容易になる。

【0020】また、従来のドライ方式による酸素プラズマによる300～400°Cという高温の熱分解反応や、ウェット方式による脱水分解反応とは異なり、常温および常圧の環境条件で、しかも比較的短時間で有機被膜を除去することができる。この結果、アルミ配線の突起異常や有機被膜自身の硬化を生じさせない。

【0021】また、Na、Fe、Al、Cu、あるいはZn等の金属汚染被膜を90%以上も除去することができる。

【0022】なお、以上に述べた実施例において、希フッ化水素水溶液と希塩酸とを混合して得られる混合液1-2について説明したが、本発明はこれに限らず、混合液は酸の水溶液であればよい。被膜を除去するためには、酸の水溶液の中にオゾンを注入して生じる気泡がオゾンと酸の水溶液とから構成されていればよいのである。したがって、例えば、酸の水溶液として、フッ化水素水溶液と硫酸の混合液でもよい。また、オゾンの濃度は約40000ppmから約90000ppmの範囲について示したが、本発明はこれに限らず、この範囲にある濃度よりも濃くともよく、またより薄くともよい。また、本発明は図1または図2に限定されるものではない。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の構成によれば、基台に付着した有機被膜や金属汚染被膜等の被膜を基台から簡単に効率的に除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による被膜除去方法の実施例に使用する被膜除去装置を示す断面図。

## 【補正内容】

【請求項5】基台に付着された被膜に接触させこの被膜を基台から除去するための被膜除去剤であって、希フッ化水素水溶液、希塩酸または希フッ化水素水溶液と希塩酸との混合液の中にオゾンを注入して生成される気泡からなることを特徴とする被膜除去剤。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0009】ここで、前記酸の水溶液が希フッ化水素水溶液、希塩酸または希フッ化水素水溶液と希塩酸との混合液であることが好適である。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】本発明による被膜除去剤は、基台に付着された被膜に接触させこの被膜を基台から除去するための

被膜除去剤であって、希フッ化水素水溶液、希塩酸または希フッ化水素水溶液と希塩酸との混合液の中にオゾンを注入して生成される気泡からなることを特徴とする。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0022】なお、以上に述べた実施例において、希フッ化水素水溶液と希塩酸とを混合して得られる混合液1-2について説明したが、本発明はこれに限らず、希フッ化水素水溶液でもよく、また希塩酸でもよく、酸の水溶液であればよい。被膜を除去するためには、酸の水溶液の中にオゾンを注入して生じる気泡がオゾンと酸の水溶液とから構成されればよいのである。したがって、例えば、酸の水溶液として、フッ化水素水溶液と硫酸の混合液でもよい。また、オゾンの濃度は約400000ppmから約900000ppmの範囲について示したが、本発明はこれに限らず、この範囲にある濃度よりも濃くともよく、またより薄くともよい。また、本発明は図1または図2に限定されるものではない。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/308	G			
// B 08 B 3/08	A 2119-3B			

(72)発明者 大野 伶子  
岩手県北上市北工業団地6番6号 岩手東  
芝エレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 松岡 輝美  
岡山県岡山市築港町2-12-8-205